

平成21年6月22日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2008

課題番号：17067018

研究課題名（和文） 次世代共役ポリマーの革新機能の理論・シミュレーション

研究課題名（英文） Theory and simulation for novel functions of next generation conjugated polymers

研究代表者

阿部 修治

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・副研究部門長

研究者番号：30356373

研究成果の概要：

特定領域「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」の一課題として、共役系分子及びその集合体の構造と機能の相関関係について量子化学計算、第一原理シミュレーション、速度論的方程式などの計算手法を用いて理論的に研究し、特に分子内および分子間の相互作用が発光や電気伝導などの特性に与える影響を評価し、高分子中のポーラロン形成、励起子の発光、光異性化反応、単一光子発生などの現象における特異な性質を解釈し、機能を予測するための理論的基盤を構築した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	6,900,000	0	6,900,000
2006年度	6,900,000	0	6,900,000
2007年度	6,900,000	0	6,900,000
2008年度	6,900,000	0	6,900,000
年度			
総計	27,600,000	0	27,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：機能性高分子材料、光物性、物性理論、計算科学

## 1. 研究開始当初の背景

共役ポリマーやオリゴマーは、高い電気伝導度、大きな非線形光学応答や強い電界発光など優れた機能を持ち、ウェットプロセスによるデバイス作成の容易さや経済性、低環境負荷などの特質を持つ機能性有機材料であり、分子エレクトロニクスの基礎素材の一つである。こうした材料の実際上の応用をさらに拡大するため、分子内、分子間の構造や階層構造を制御する努力が続けられてきた。特に、共役高分子の輸送特性の飛躍的改善や革新的機能発現のために、ナノスケールの構造

と機能の相関に関する理論的解明が求められていた。

## 2. 研究の目的

ポーラロン、ソリトンなどの荷電・スピン担体、発光にかかわる励起子などの素励起の存在形態と輸送特性の基礎的理解が重要であるとの観点に立ち、本特定領域の実験グループにより進められる構造制御技術の進展を踏まえ、高精度に構造制御された高分子におけるこれらの素励起の性質やダイナミクスを理論的に明らかにし、輸送特性や光機能

の高機能化および表面・界面効果を含む新機能発現のための理論的指針を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

共役オリゴマー等の分子や固体における電荷状態および励起状態に対して、非経験的分子軌道法、密度汎関数(DFT)法、時間依存DFT法、非平衡グリーン関数法、結合クラスター法、QM/MM法などを用いて理論的に研究した。また、光異性化などの反応過程をモデル化した速度論的方程式を用いて研究した。

### 4. 研究成果

#### (1) 共役分子の荷電状態と相互作用

オリゴチオフェンは、高い移動度などの優れた性質を示し、有機 FET 材料として注目を集めている。共役ポリマーならびにオリゴマーに注入された電子ないしホールは、電子-格子相互作用により自己束縛化されたポーラロンやバイポーラロンを形成する傾向があり、輸送特性などの電子物性に大きく影響していると考えられる。

われわれは以前から、共役高分子のポーラロンのスピン密度を計算し、電子スピン共鳴(ESR)実験と比較する研究を行ってきた。ポリチオフェンのモデルとして比較的長いオリゴチオフェン 14 量体を取り上げ、ポーロン状態を密度汎関数(DFT)法により計算した。求められたスピン密度を、本特定領域 03 班の名古屋大学黒田グループによるポリチオフェン、ポリアルキルチオフェンに対する ESR、電子核二重共鳴 (ENDOR) の実験結果と比較したところ、ハイブリッド型汎関数である BHandHLYP ならびに B3LYP 汎関数の中間的な場合で、ESR スペクトルの形状や異方性を再現できることがわかり、ポーラロンの広がりなどその基本的な性質について理論・実験の両面から明らかにしてきた。

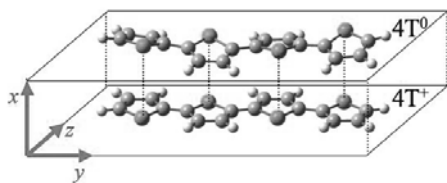


図1 オリゴチオフェン 2 分子

本研究ではさらに、比較的短いオリゴチオフェンの電荷状態の性質に関して、分子間相互作用により電荷担体が分子間にどのように広がるかに注目して研究を行った。計算は DFT 法ならびに非経験的量子化学計算を用いた。オリゴチオフェン 4 量体 (4T) 2 分子

にホールを 1 個ドープした場合 (図 1) のスピン密度を 2 種類のハイブリッド型汎関数で計算した (BHandHLYP および B3LYP)。分子構造は孤立したラジカルカチオン状態および中性状態で最適化し、それを 4.0 Å の間隔で積み重なるように配置した。計算の結果、2 つの汎関数で電荷担体の広がりが大きく異なることがわかった。BHandHLYP では、ホールが一方の分子にほぼ局在し、ポーラロンを形成しているのに対し、B3LYP では、2 分子に広がっている。この 2 つの汎関数に加え、ハートリー・フォック(HF)法ならびに純粋 DFT である BLYP 汎関数の結果も加えて比較したところ、BHandHLYP ならびに HF 法では、分子間隔がおよそ 4.5 Å より短くなると、中性状態で構造最適化した方の分子にも電荷が広がりがだすことがわかった。一方、B3LYP ならびに BLYP 汎関数を用いた場合には、距離にあまり依存することなく電荷担体が両方の分子に非局在している。この非局在的な振る舞いは、ラジカルカチオンと中性状態の分子軌道レベルの相対的な位置関係により理解することができる。

以上の結果から、非局在化の程度は計算に用いる汎関数に強く依存することが明らかになった。ポリチオフェンにおける ESR 実験が 2 つのハイブリッド汎関数の中間的な場合でよく再現されることを考えると、現実の系は局在・非局在の境界付近にあることが示唆され、構造などの微妙な変化によりキャリアの局在性が大きく変わる可能性があると推察される。また、この結果は、DFT 計算における汎関数の選択に注意を要することも示している。

A03 班河合グループでは、イミダゾール基とアントラセンをエチニル基を介して結合させた新規パイ共役分子を合成し、電荷状態により分子構造ならびに発光特性を制御可能なこと示した。特に、カチオン状態では、イミダゾリウム基とアントラセンが共平面ではなく、ねじれた構造をとることを報告している。このような構造ならびに光学的性質の変化の機構を理論的に明らかにするために、密度汎関数法を用いた計算を行った。分子と対イオンであるヨウ素との間の静電相互作用を Mulliken 電荷を用いて評価した。3 重結合の周りの回転角に対してプロットすると、イミダゾリウムとアントラセンが直交した構造で静電相互作用の利得が大きく、この相互作用が実験で報告されたねじれた構造を安定化させる要因と考えられる。より詳しく見ると、ヨウ素とアントラセンの水素原子との間の静電相互作用が大きく寄与していることがわかった。

このほか、本特定領域 A04 班堀田グループと連携し、チオフェン・フェニレンのコオリゴマー単結晶の光学的性質について理論的

検討を行い、ダビドフ下枝励起子の性質とその起源を解明した。また、近畿大学山口グループと共同で、ドナー官能基とアクセプター官能基を組み合わせた共役オリゴマーの光物性制御について DFT 法ならびに時間依存 DFT 法により、最低励起状態が分子内で電荷移動励起子的になっていることを明らかにした。

## (2) 共役系分子および固体の光励起状態

共役高分子の励起状態計算法に関して、周期的境界条件を適用した運動方程式結合クラスター法を用いて、ポリアセチレンの励起エネルギー計算を行い、電子相関効果を取り込んだ励起状態計算の可能性を評価した。STO-3G 基底関数を用いて計算した一重項最低励起エネルギーは、実験値と比較するとかなり高く、定量的な結果を得るにはさらに大きな基底関数による計算が必要である。原子結合長に対する励起ポテンシャルエネルギー曲面の計算を試み、この手法が励起状態の構造緩和を調べるツールとして使えることを実証した。結合クラスター法による高分子の励起状態計算のプログラムについて、種々のコーディング方法の性能評価を行なった。

アントラセン系有機結晶の発光について、本特定領域 A04 班の大阪大学・藤内グループと共同研究を行った。実験によれば、アントラセンジスルホン酸 (ADS)、アミン及び各種の有機溶媒を組み合わせた多種の結晶において、多様なアントラセンの配向構造が実現され、それに応じて異なる光学特性が得られることが見出されている。ADS 分子は 1 次元に配列しているが、隣接分子間の相互作用によって分子間に非局在化したエキシマ的な励起状態が生成し、その緩和状態から発光する機構も考えられる。特に、有機溶媒としてジオキサンをを用いた結晶においては、チオキサンまたはベンゼンを用いた場合に比べて顕著に異なる発光スペクトルが観測され、エキシマ的な励起状態の可能性が示唆された。そこで我々はアントラセンの励起子が ADS の 2 分子 (図 2) にまたがって緩和する分子間緩和モデルを考え、各結晶におけるアントラセンの配向の違いが緩和エネルギーや平衡位置のずれに与える影響を理論的に研究した。

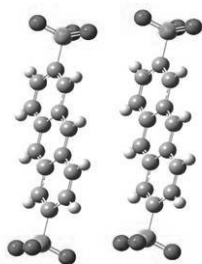


図 2 ADS の 2 分子

まずアントラセン 2 分子に対する量子化学計算によって調べたところ、ジオキサンの場合は他の場合に比べてアントラセン 2 量体の励起エネルギーの分子間距離依存性が大きく、緩和エネルギーが相対的に大きくなる可能性があることが分かった。ただし、この計算は ADS 分子をアントラセン分子で近似しており、また、ADS 分子と周囲の分子の構造緩和は取り入れておらず、観測された発光のストークスシフトを定量的に説明するには、より多くの自由度を入れた計算が必要である。

そこで、上の 3 種の ADS 結晶を QM/MM 法 (ONIOM 法) でモデル化した量子化学計算を行った。ADS 結晶を 3 次元方向それぞれに 3 周期分とったクラスターで記述し、中心の ADS 分子 (1 個または隣接する 2 個) のみを量子力学的 (QM) に扱い、それ以外の分子は分子力場 (MM) 法で記述する。基底状態および励起状態の計算は Hartree-Fock 法および single-CI 法で行ない、分子力場には UFF (universal force field) を用いて、全エネルギーを QM/MM 法で計算した。また、構造最適化は QM 部分のみについて行ない、MM 部分の構造は固定した。基底状態と励起状態それぞれを最適化して得られた 2 つの構造について基底状態と励起状態両方の全エネルギーを求め、それらを元にして励起状態における構造緩和エネルギーを単分子緩和と 2 分子緩和の場合の両方について求め、3 種の結晶で比較した。2 分子緩和におけるこれらの結晶の最適化構造を解析したところ、ジオキサン、チオキサン、ベンゼンいずれの場合においても、一つの ADS 分子のみが励起状態にあって、もう片方は基底状態にあることがわかった。構造緩和エネルギーについては、チオキサン、ベンゼンの場合は、単分子緩和の方が 2 分子緩和よりも大きいという結果が得られた。ジオキサンの場合は、単位格子内に 2 つの区別可能な ADS 分子が存在するため、一方だけが励起状態になっているような緩和構造は 2 通りある。それぞれの励起状態に対応する構造緩和エネルギーを求めたところ、ひとつは 1 分子緩和の方が 2 分子緩和よりも大きく、もう片方は 1 分子緩和と 2 分子緩和の緩和エネルギーがほぼ等しいという結果となった。詳しく解析したところ、この差はジオキサンの場合に存在する 2 種類のサイトの励起エネルギーがわずかに異なっていることを反映していることが分かった。

これら QM/MM 法の結果は、3 つのどの結晶においても単分子緩和が支配的で、2 分子緩和はあまり起こりそうにないことを示唆している。測定されたジオキサンの場合の発光スペクトルの形状は他の 2 つの結晶と異なっているが、その原因として上に述べた励

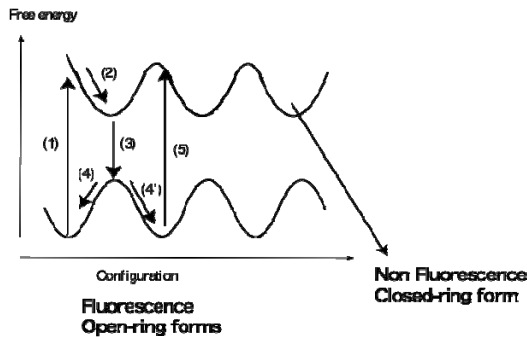


図3 光異性化の多段階モデル

起エネルギーのサイト依存性が関与していることが考えられる。

### (3) 発光性分子の反応過程

高分子膜中でのジアリールエテン分子の光異性化反応について、指数減衰とは大きく異なったふるまいが観測されている。すなわち、遷移が起こらない静かな時間が経過した後、遷移が観測された。この現象は、図3のように、分子の光異性化が周囲の高分子によって阻害され、複数回の光励起により光異性化が進行するために起こると考え、この機構による理論式から実験結果を解析し、光異性化に必要な光励起の回数を求めた。

さらに、階層構造のために反応が様々な中間体を経由し、反応がそれぞれの中間体に固有な時定数で進行する場合について、光異性化が進行する割合の時間変化が非指数関数となることを示した。光異性化反応は階層構造に特有な初期状態依存性を示し、光異性化反応の進行の仕方が励起波長に大きく依存することを見いだした。

本特定領域 A04 班の増尾グループにより、複数の色素を含んだ dendrimer、有機結晶や、複数の励起サイトを持った共役高分子を用いて単一光子発生の実験的研究が行われている。多数の励起サイトを持っていることから効率良く光子を吸収し単一光子を発生することができるかと期待される。共役高分子がパルス励起され複数の励起子が生成すると、励起子対消滅と単分子的な失活が競合する。そこで、対消滅と単分子過程の競合でアンチバンチング及び単一光子が発生する条件を理論的に求めた。単分子的な失活では発光と非発光の両方の過程を考慮した。アンチバンチング計測は、同一パルスにより発生した光子の相関と、異なるパルスにより発生した光子の相関が計測されていると解釈できる。この2種類の相関の比  $g(2)$  はパルスにより生成した励起子の数および、対消滅の速度と単分子的な失活の速度の比のみに依存し、生成した励起子の数が小さい程、対消滅の速度と単分子的な失活の速度の比が大きい程、小さくなる。

励起子対消滅が効率良く起きると、対消滅を逃れた単一励起子から発光が起こるが、実

際に単一光子が発生しているかどうかは単分子の発光効率に依存する。従ってアンチバンチングの計測のみならず、対消滅が起こらない様、例えば溶液中でクロモファーを分散させた実験等を行い、単分子の発光効率を知る事が重要である。 $g(2)$  は共役高分子毎に異なる値を取る事も観測されている。これは、高分子の異なる配置に従い対消滅の起こり易さが変化するためであると解釈できる。

パルス毎に平均的に単一光子が放出されている場合でも、相関の比  $g(2)$  の値は対消滅の速度と単分子的な失活の速度の比により大きく異なる。それにともない、光子数分布も変化し対消滅の速度が大きいほど  $g(2)$  の値は小さくなり、パルス励起毎の光子数分布も鋭くなる事が分かる。同じように、平均的にはパルス毎に単一光子を放出することから、複数の励起サイトを持った分子を用いた場合には  $g(2)$  は単一光子生成の指標ではなく分布の鋭さを表す指標となっていることが分かる。分布が平均1で鋭くなることは、単一光子生成の性能が良いことを意味する。パルス毎の光子の収率と  $g(2)$  を両方測定することにより、単一光子が生成しているのみならず、その性能を評価できることを理論的に示した。

アンチバンチング計測では同一パルスからの光子相関が小さくアンチバンチングが起こっている場合には、励起子からの発光以外の反射光等のノイズの影響を大きく受ける。そのために、アンチバンチングの信号強度の定量性が著しく低下する。この問題は増尾グループから提起され共同研究を行なった。その結果、ノイズの性質を定量的に評価する方法を見出した。また、ポアソンノイズの場合には、ノイズを含んだ信号から純粋に励起子からの発光による光子相関を得る方法を導いた。これまで、ノイズはポアソンであると考えられていたが、増尾グループの実験結果について、詳細に検討するとポアソンノイズとは解釈できないことを示した。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

① Kazuhiko Seki, S. Masuo, Shuji Abe, M. Tachiya, Theoretical study on photon emission statistics from single conjugated polymer molecules excited by laser pulse, *Synthetic Metals*, 159, 769-772, 2009 (査読有)

② Kazuhiko Seki, M. Tachiya, Theory of antibunching of photon emission I, *Journal of Chemical Physics*, 130, 024706(1-10),

2009 (査読有)

③S. Kuroda, K. Marumoto, T. Sakanaka, N. Takeuchi, Yukihiro Shimoi, Shuji Abe, H. Kokubo, T. Yamamoto, Electron-nuclear double resonance observation of spatial extent of polarons in polythiophene and poly(3-alkylthiophene), Chemical Physics Letters, 435, 273-277, 2007 (査読有)

[学会発表] (計 24 件)

①Hideki Katagiri, Shuji Abe, N. Tohnai, First-principles study on the optical property of anthracene-based organic crystals, 18th Iketani Conference, 2008.10.21, Awaji, Japan

②関和彦、反応に及ぼす異常拡散の記憶効果、日本物理学会第 62 回年次大会、2007.9.22、札幌

③Yukihiro Shimoi, Shuji Abe, DFT Theory for Polarons in Oligothiophenes: Intermolecular Interaction, 2006 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2006.7.4, Dublin, Ireland

[図書] (計 2 件)

①阿部修治、下位幸弘、片桐秀樹、関和彦、シーエムシー出版、次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、2009、450 (366-371)

② Bidisa Das, Shuji Abe, Elsevier, Theoretical and Computational Chemistry 17 - Molecular and Nano Electronics: Analysis, Design, and Simulation, 2006, 286 (141-162)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

阿部 修治 (ABE SHUJI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・副研究部門長

研究者番号：30356373

### (2) 研究分担者

下位 幸弘 (SHIMOI YUKIHIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・主任研究員

研究者番号：70357226

片桐 秀樹 (KATAGIRI HIDEKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・計算科学研究部門・主任研究員

研究者番号：60344206

関 和彦 (SEKI KAZUHIKO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・主任研究員

研究者番号：60344115